

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-096573
Application Number:
ST. 10/C]: [JP2003-096573]

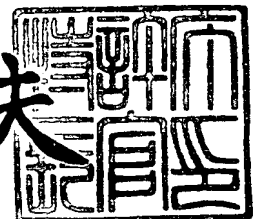
願人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3024016

【書類名】 特許願

【整理番号】 030237

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 16/42

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 川島 さやか

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 駒田 実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 佐藤 慎哉

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

 【代表者】 北島 義俊

【代理人】

 【識別番号】 100101203

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山下 昭彦

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131924

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105701

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バリアフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材フィルムと、前記基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、前記バリア層は化学気相蒸着法により形成され、Si に対する O の原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて減少し、Si に対する C の原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて増加するように連続的に変化する酸化炭化珪素膜であることを特徴とするバリアフィルム。

【請求項 2】 前記バリア層は、その膜厚全体を 100 とした場合に、外表面から 15 の範囲における原子数比が、 $Si : O : C = 100 : 100 \sim 110 : 100 \sim 110$ の範囲内であり、膜厚中心部の 20 の範囲における原子数比が $Si : O : C = 100 : 100 \sim 150 : 50 \sim 100$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のバリアフィルム。

【請求項 3】 前記バリアフィルムは、分子内に炭素-珪素結合をもち C を 4 個以上含有する有機珪素化合物と、分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物とを同時に投入し、化学気相蒸着（CVD 法）により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のバリアフィルム。

【請求項 4】 前記分子内に炭素-珪素結合をもち C を 4 個以上含有する有機珪素化合物と、分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物とのモル比が、 $1 : 0.01 \sim 5$ の範囲内であることを特徴とする請求項 3 に記載のバリアフィルム。

【請求項 5】

前記バリア層は樹脂層を介して前記基材フィルムに設けられたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のバリアフィルム。

【請求項 6】

前記バリア層上に樹脂層を備えることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載のバリアフィルム。

【請求項 7】 酸素ガス透過率（OTR）が $3\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり水蒸気透過率（WVTR）が $3\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載のバリアフィルム。

【請求項 8】 前記請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載のバリアフィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材。

【請求項 9】 前記請求項 8 に記載の積層材を用い、前記ヒートシール性樹脂層を熱融着して製袋または製函したことを特徴とする包装用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料、基板材料として用いられるバリア性の極めて高いバリアフィルム、およびこのバリアフィルムを用いた積層材、包装用容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、酸素ガスおよび水蒸気等に対するバリア性を備え、食品や医薬品等の良好な保存適性を有する包装用材料として、種々のものが開発され提案されており、例えば、プラスチック基材上にポリ塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体のコーティング層を設けた構成からなるバリアフィルムが提案されている。

【0003】

しかし、これらのバリアフィルムにおいては、酸素、水蒸気に対するバリア性が十分でなく、特に高温での殺菌処理においてバリア性の著しい低下が生じるという問題があった。さらにポリ塩化ビニリデンのコーティング層を設けたバリアフィルムは、焼却時に有毒なダイオキシンを発生し、環境への悪影響が懸念されている。

【0004】

そこで、近年、基材フィルムの上に酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化

物の蒸着膜を設けた構成からなるバリアフィルムが提案されている。また、エポキシ樹脂やその混合物からなる樹脂層と上記の蒸着膜との積層化（特許文献1）が提案されている。

【0005】

一方、電子デバイス、例えば、フレキシブルディスプレイのような画像表示装置において、ガラス基材代替であるプラスチックフィルムベースの基材としてバリアフィルムが使用される場合、あるいは、太陽電池モジュールのカバーフィルムとしてバリアフィルムが使用される場合、従来の包装用の用途で要求されるバリア性に比べてより高いバリア性（例えば、酸素透過率が $1.0 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過率が $1.0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下）がバリアフィルムに要求される。また、ディスプレイ素子作製時の高温や種々の処理薬剤に耐えるような耐熱性、耐薬品性がバリアフィルムに要求され、さらに、製品となった後も、耐湿熱試験のような過酷な環境下において高いバリア性を維持することが要求される。

【0006】

従来の酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けたバリアフィルムは、透明性に優れ、環境への影響もほとんどなく、包装用材料等にその需要が大いに期待される。しかし、これらのバリアフィルムのバリア性は、アルミニウム箔を使用した包装用積層材に比べて未だ低いものである。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-164595号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、極めて高いバリア性を有するとともに、良好な透明性をもつバリアフィルムと、上記のバリアフィルムを用いた積層材および包装用容器とを提供することを主目的とする。

【0009】

【課題が解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、基材フィルムと、上記基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、上記バリア層は化学気相蒸着（CVD法）により形成され、Siに対するOの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて減少し、Siに対するCの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて増加するように連続的に変化する酸化炭化珪素膜であることを特徴とするバリアフィルムを提供する。

【0010】

本発明のバリアフィルムは、表面側に炭素の含有量の高い層がくるところから、水分に対するバリア性が高くなり、また中心部は酸素の含有量の高い層がくるところから緻密な層とすることが可能となり、酸素等のガスに対するバリア性を向上させることができる。

【0011】

上記本発明においては、上記バリア層は、その膜厚を100とした場合に、外表面から15の範囲における原子数比が、Si:O:C=100:100~110:100~110の範囲内であり、中心部の20の範囲における原子数比がSi:O:C=100:100~150:50~100の範囲内であることが好ましい。このような原子数比とすることにより、上記効果をより発揮することができるからである。

【0012】

また、上記発明においては、上記バリアフィルムは、分子内に炭素-珪素結合をもちCを4個以上含有する有機珪素化合物と、分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物とを同時に投入し、化学気相蒸着（CVD法）により形成されたものであることが好ましい。ガスを同時に投入することだけで、上述したような構成のバリア層を得ることができるので、効率的にバリアフィルムを得ることができる。

【0013】

上記発明においては、上記分子内に炭素-珪素結合をもちCを4個以上含有する有機珪素化合物と、分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物とのモル比が、1:0.01~5の範囲内であることが好ましい。ガス

バリア性の良好なバリア層を得るには上記範囲が好ましいからである。

【0014】

また、本発明においては、上記バリア層は樹脂層を介して上記基材フィルムに設けられたものであっても、上記バリア層上に樹脂層を備えるものであってもよい。このように樹脂層を設けることにより、さらにバリア性を向上させることができるからである。

【0015】

また、上述した発明においては、酸素ガス透過率（OTR）が $3\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり水蒸気透過率（WVTR）が $3\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。この程度のバリア性を有するものであれば、各種用途に用いることができるからである。

【0016】

また、本発明においては、上述したバリアフィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材、およびこの積層材を用い、上記ヒートシール性樹脂層を熱融着して製袋または製函したことを特徴とする包装用容器を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のバリアフィルムについて説明する。本発明のバリアフィルムは、基材フィルムと、上記基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、上記バリア層は化学気相蒸着（CVD法）により形成され、Siに対するOの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて減少し、Siに対するCの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて増加するように連続的に変化する酸化炭化珪素膜であることを特徴とするものである。

【0018】

このような本発明のバリアフィルムについて図面を参照して説明する。

【0019】

（バリアフィルム）

図1は本発明のバリアフィルムの一例を示すものである。図1において、バリ

アフィルム 1 は基材フィルム 2 と、この基材フィルム 2 の一方の面に形成されたバリア層 3 とを備えている。上記バリア層 3 は、その両表面側に炭素原子が多く存在し、このため撥水性を有する撥水性領域 3 a となり、中心側は炭素原子が少なく緻密な層が形成されている緻密性領域 3 b とされている。

【0020】

また、本発明においては、上記基材フィルム 2 の両面にバリア層 3 が形成されたものであってもよい。

【0021】

さらに、図 2 は本発明のバリアフィルムの他の例を示すものである。図 2 において、バリアフィルム 11 は基材フィルム 12 と、この基材フィルム 12 の一方の面に樹脂層 14 を介して形成されたバリア層 13 とを備えている。なお、この場合も同様に、基材フィルム 12 の両面に樹脂層 14 とバリア層 13 を積層するものでもよい。また、樹脂層 14 とバリア層 13 との積層を 2 回以上繰り返して形成してもよい。

【0022】

さらに、図 3 は本発明のバリアフィルムの他の例を示すものである。図 3 において、バリアフィルム 21 は基材フィルム 22 と、この基材フィルム 22 の一方の面にバリア層 23 と樹脂層 24 とがこの順に積層されて設けられている。この例においても同様に、基材フィルム 22 の両面にバリア層 23 と樹脂層 24 をこの順に積層するものでもよい。また、バリア層 23 と樹脂層 24 との積層を 2 回以上繰り返して形成してもよい。

【0023】

本発明においては、このようなバリアフィルムの酸素ガス透過率 (OTR) は、 $3 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましく、特に $1 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。一方、水蒸気透過率 (WVTR) は、 $3 \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましく、特に $1 \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0024】

次に、上述の本発明のバリアフィルムの各構成部材について説明する。

【0025】

(基材フィルム)

本発明のバリアフィルムを構成する基材フィルムは、バリア層、あるいはバリア層と樹脂層を保持し得るフィルムであれば特に制限はなく、バリアフィルムの使用目的などから適宜選択することができる。

【0026】

具体的には、基材フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂；環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン系樹脂；（メタ）アクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリスチレン系樹脂；エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物；ポリビニルアルコール樹脂、エチレン－ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリビニルブチラート樹脂；ポリアリレート樹脂；エチレン－四フッ化エチレン共重合体、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロ－パーフロロプロピレン－パーフロロビニルエーテル共重合体等のフッ素系樹脂；ポリ酢酸ビニル系樹脂；アセタール系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン2，6－ナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂；ナイロン（商品名）6、ナイロン（商品名）12、共重合ナイロン（商品名）等のポリアミド系樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリエーテルサルホン樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂等の延伸（一軸ないし二軸）または未延伸の透明樹脂フィルムを用いることができる。基材フィルムの厚さとしては5～500 μ m、好ましくは10～200 μ mmの範囲内で適宜設定することができる。

【0027】

(バリア層)

本発明のバリアフィルムを構成するバリア層は、化学気相蒸着法（CVD法）により形成され、Siに対するOの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて減少し、Siに対するCの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて増加するように連続的に変化する酸化炭化珪素膜である。

【0028】

本発明におけるバリア層はこのような特性を有するものであるので、バリア層の両表面において炭素濃度が高くなることから、表面において撥水性を高くすることができる。したがって、両表面において、水（水蒸気）に対するバリア性を高めることができる。一方、中心部は炭素濃度が低くなり、酸素濃度の高い緻密な領域となることから、この部分において酸素等のガスに対するバリア性を向上させることができる。

【0029】

具体的には、図1に示すように両表面側に炭素濃度の高い撥水性領域3aが形成されており、中心部は炭素濃度が低く酸素濃度の高い緻密性領域3bが形成されるのである。

【0030】

本発明においては、上記撥水性領域を、膜厚全体を100とした場合の外表面から15の領域とした場合、この領域における原子数比が、 $\text{Si}:\text{O}:\text{C}=100:100\sim110:100\sim110$ の範囲内であることが好ましい。このような範囲内とすることにより、水蒸気の吸着ポイントが極めて少ない領域とすることができる高い水蒸気バリア性を発現することができるからである。

【0031】

一方、上記緻密性領域を、膜厚全体を100とした場合の中心部の20の領域（中心から両表面側にそれぞれ10とした領域）とした場合、この領域における原子数比が、 $\text{Si}:\text{O}:\text{C}=100:100\sim150:50\sim100$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $\text{Si}:\text{O}:\text{C}=100:130\sim150:70\sim80$ の範囲内であることが好ましい。このような範囲内とすることにより、密度が硬く緻密であり、酸素等のガスに対するバリア性を高めることができるからである。

【0032】

なお、本発明においては、上記の元素数比は光電子分光（ESCA）法により測定した値を用いるものである。

【0033】

本発明におけるバリア層は、CVD法により形成されているものであり、特に本発明においてはプラズマCVD法により形成されていることが好ましい。そして、さらに分子内に炭素－珪素結合をもちCを4個以上含有する有機珪素化合物と、分子内に酸素－珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物とを同時に投入し、CVD法により形成されたものであることが好ましい。

【0034】

本発明は、上述したような連続的に組成が変化するSiOC薄膜を得る方法として、上述したように二つの種類のガスを同時に投入して製造することができる点にも特徴を有するものである。

【0035】

本発明においては、このように同時に上述したような2種類のガスを投入するだけで、上述したようなSiに対するOの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて減少し、Siに対するCの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて増加するように連続的に変化する酸化炭化珪素膜を得ることができるのである。

【0036】

上記分子内に炭素－珪素結合をもちCを4個以上含有する有機珪素化合物としては、例えばヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、テトラメチルシラン(TMS)等を挙げることができ、中でもヘキサメチルジシロキサンが最も好適に用いられる。

【0037】

一方、分子内に酸素－珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物としては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン(TMOS)、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOS)、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン等を挙げることができ、中でもテトラメトキシシランが最も好適に用いられる。

【0038】

本発明においては、上記炭素－珪素結合を持ちCを4個以上含有する有機珪素

化合物を 1 とした場合に、上記分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物のモル数が、0.01～5 の範囲内とすることが好ましく、特に 0.5～1 の範囲内とすることが好ましい。上記範囲内とすることにより、高いガスバリア性、水蒸気バリア性を有するバリア層とすることができるからである。

【0039】

また、本発明においては、上述した 2 種類のガスを同時に投入する製造方法を採用することにより、例えば撥水性層を別途設けるために他の層を積層する場合必要とされる複数種類のチャンバーが不要となる。また、上述した 2 種類のガスを同時に投入することで、黄色味の指標である Y_i 値を 1 以下とすることができ、透明度が増加するといった利点をも有するものである。

【0040】

上述したようなバリア層の製造に際しては、上述した 2 種類の有機珪素化合物のガスを一時に用いる共に、窒素ガス、酸素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の存在下で成膜が行われる。

【0041】

このような本発明に用いられるバリア層の膜厚は、5～500 nm の範囲内、好ましくは 200～500 nm の範囲内で適宜設定することができる。バリア層の厚みが 15 nm 未満であると、極めて高いバリア性（酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の程度を指す）を発現できない。また、バリア層の厚みが 500 nm を越えると、応力が大きくかかり、基材フィルムがフレキシブルフィルムである場合、バリア層にクラックが生じ易くバリア性が低下するとともに、成膜に要する時間が長くなり好ましくない。

【0042】

(樹脂層)

本発明のバリアフィルムは、上述したように樹脂層を有していてもよい。樹脂層の形成位置としては、基材フィルムとバリア層との間であっても、バリア層上に形成されたものであってもよい。前者の樹脂層は、基材フィルムとバリア層と

の密着性を向上させ、かつ、バリア性も向上させるためのものである。また、後者の樹脂層は、保護膜として機能して耐熱性、耐薬品性、耐候性をバリアフィルム21に付与するとともに、バリア層に欠損部位があっても、それを埋めることによりバリア性を向上させるためのものである。

【0043】

このような樹脂層は、ポリアミック酸、ポリエチレン樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ尿素樹脂、ポリアゾメチン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等の市販樹脂材料、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類との重合体である高分子量エポキシ重合体を含有する硬化性エポキシ樹脂、および上述の基材フィルムに使用する樹脂材料、後述の積層材に使用するアンカーコート剤、接着剤、ヒートシール性樹脂材料等の1種、または、2種以上の組み合わせにより形成することができる。樹脂層の厚みは、使用する材料により適宜設定することが好ましいが、例えば、 $5\text{ nm} \sim 5 \times 10^5\text{ nm}$ 程度の範囲で設定することができる。

【0044】

また、本発明では、樹脂層に平均粒径が $0.8 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にある非繊維状の無機充填材を含有させることができる。使用する非繊維状の無機充填材としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、アルミナ、マグネシア、シリカ、二酸化チタン、クレイ等が好ましく使用できる。このような無機充填材は、樹脂層の10～60重量%、好ましくは25～45重量%の範囲で含有させることができる。

【0045】

このような樹脂層の形成は、従来公知の真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着法、CVD法等によるドライ形成法、あるいは、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等のコーティング法でコーティングし、その後、溶剤や希釈剤等を乾燥除去して形成するウェット形成法により行うことができ、使用する材料等により形成方法は適宜選択することができる。また、樹脂層の形成をCVD法により行うことによ

り、バリア層の形成と樹脂層の形成を同一の成膜装置内でインラインで行うこともできる。

【0046】

(積層材)

次に、本発明の積層材について説明する。図4は、上述の本発明のバリアフィルム1を用いた本発明の積層材の一例を示すものである。図4において積層材31は、基材フィルム2の一方の面に形成されたバリア層3上にアンカーコート剤層および/または接着剤層32を介して形成したヒートシール性樹脂層33を備えている。

【0047】

積層材31を構成するアンカーコート剤層32は、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤等を使用して形成することができる。アンカーコート剤層32の形成は、上記のようなアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート等の公知のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 程度が好ましい。

【0048】

また、積層材31を構成する接着剤層32は、例えば、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリアクリル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリオレフィン系、カゼイン、ワックス、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリブタジエン系等のビヒクルを主成分とする溶剤型、水性型、無溶剤型、あるいは、熱溶融型等の各種のラミネート用接着剤を使用して形成することができる。接着剤層32の形成は、上記のようなラミネート用接着剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のラミネート用接着剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 程度が好ましい。

【0049】

積層材 31 を構成するヒートシール性樹脂層 33 に用いるヒートシール性樹脂としては、熱によって溶融し相互に融着し得る樹脂を挙げることができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレン、またはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等を使用することができる。

【0050】

ヒートシール性樹脂層 33 は、上述のようなヒートシール性樹脂を塗布して形成してもよく、また、上述のようなヒートシール性樹脂からなるフィルムあるいはシートをラミネートして形成してもよい。このようなヒートシール性樹脂層 33 の厚みは $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内で設定することができる。

【0051】

図 5 は、上述の本発明のバリアフィルム 11 を用いた本発明の積層材の他の例を示すものである。図 5 において積層材 41 は、基材フィルム 12 の一方の面に樹脂層 14 を介してバリア層 13 を備えるバリアフィルム 11 と、このバリアフィルム 11 のバリア層 13 上にアンカーコート剤層および/または接着剤層 42 を介して形成したヒートシール性樹脂層 43 と、バリアフィルム 11 の基材フィルム 12 の他方の面（樹脂層非形成面）に設けられた基材 44 とを備えている。

【0052】

積層材 41 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 42 およびヒートシール性樹脂層 43 は、上述の積層材 31 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 32 およびヒートシール性樹脂層 33 と同様とすることができ、ここでの説明は省

略する。

【0053】

積層材 4 1 を構成する基材 4 4 としては、例えば、積層材 4 1 が包装用容器を構成する場合基材 4 4 が基本基材となることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。具体的には、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂等の強靱な樹脂の延伸（一軸ないし二軸）または未延伸のフィルムないしシートを挙げることができる。この基材 4 4 の厚みは、5～100 μm 、好ましくは10～50 μm 程度が望ましい。

【0054】

また本発明においては、基材 4 4 に、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷が施されていてもよい。このような文字等は、積層材 4 1 を構成するバリアフィルム 1 1 を介して視認することができる。

【0055】

図 6 は、上述の本発明のバリアフィルム 2 1 を用いた本発明の積層材の他の例を示すものである。図 6 において積層材 5 1 は、基材フィルム 2 2 の一方の面にバリア層 2 3 および樹脂層 2 4 をこの順に積層して備えたバリアフィルム 2 1 と、このバリアフィルム 2 1 の樹脂層 2 4 上にアンカーコート剤層および/または接着剤層 5 2 を介して形成したヒートシール性樹脂層 5 3 と、バリアフィルム 2 1 の基材フィルム 2 2 の他方の面（バリア層非形成面）に設けられた基材 5 4 と、この基材 5 4 上に形成したヒートシール性樹脂層 5 5 とを備えている。

【0056】

積層材 5 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 5 2 およびヒートシール性樹脂層 5 3、5 5 は、上述の積層材 3 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 3 2 およびヒートシール性樹脂層 3 3 と同様とすることができ、また、積層材 5 1 を構成する基材 5 4 は、上述の積層材 4 1 を構成する基材 4 4 と同様とす

ることができるので、ここでの説明は省略する。

【0 0 5 7】

なお、本発明の積層材には、例えば、水蒸気、水等のバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、等の樹脂フィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリア性を有するポリビニルアルコール、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物などの樹脂フィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂フィルムないしシート等を使用することができる。

【0 0 5 8】

これらの材料は、1 種または 2 種以上を組み合わせ使用することができ、厚みは任意であるが、通常、5 ～ 3 0 0 μ m、好ましくは 1 0 ～ 2 0 0 μ m 程度である。

【0 0 5 9】

（包装用容器）

次に、本発明の包装用容器について説明する。

【0 0 6 0】

本発明の包装用容器は、本発明の積層材をもちいて熱融着により製袋または製函したものである。

【0 0 6 1】

具体的には、包装用容器が軟包装袋の場合、本発明の積層材のヒートシール性樹脂層の面を対向させて折り重ねるか、あるいは、本発明の積層材二枚を重ね合わせ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型、その他等のヒートシール形態により熱融着してシール部を形成することにより、本発明に係る種々の形態の包装用容器を製造することができる。

【0 0 6 2】

（バリアフィルムの作製）

本発明のバリアフィルムは、積層構造のバリア層をプラズマCVD法により成膜して製造することができる。

【0063】

図7は、バリア層の成膜に使用できるプラズマCVD装置の一例を示す構造図である。図7において、プラズマCVD装置101は、チャンバー102と、このチャンバー102内に配設された下部電極103、上部電極104と、下部電極103に接続されたプラズマ発生装置105と、チャンバー102に排気弁106を介して接続された油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ等の排気装置107と、原料ガスをチャンバー102に導入するためのガス導入口108とを備えている。上記のガス導入口108は、原料ガス供給源109a、109b、109cに接続されているとともに、モノマー流量計110、気化器111を介して有機珪素化合物供給源109d、109eに接続されている。

【0064】

次に、このようなプラズマCVD装置を使用した上述のバリア層の形成方法について説明する。

【0065】

下部電極上に基材フィルムを被成膜面を上側として装着した後、チャンバー内を排気装置により所定の真空度まで減圧し、下部電極に所定の周波数を有する電力を投入する。そして、原料ガス供給源から供給される原料ガス、および、有機珪素化合物供給源からモノマー流量計、気化器を介して供給される原料ガスをガス導入口からチャンバー内に導入し、排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉度を制御することにより、チャンバー内を所定の圧力に維持する。これにより、導入された原料ガスが下部電極と上部電極との間でプラズマ化され、基材フィルムに付着してバリア層が成膜される。

【0066】

このバリア層の成膜では、有機珪素化合物供給源から供給される原料ガスとして、分子内に炭素－珪素結合をもつ有機珪素化合物、及び有機珪素化合物供給源からモノマー流量計、気化器を介して供給されるアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物を主原料とするガスを同時に使用して基材フィルム上

に撥水性領域および緻密性領域を有するバリア層を成膜する。

【0067】

分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物は、酸素－珪素結合において分解され易いが、分子内に炭素－珪素結合をもつ有機珪素化合物に比べて成膜性が悪いものであり、この酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物の分解物がプラズマ雰囲気中に存在することによりプラズマ放電圧が低下する。したがって、成膜時の下部電極に投入する電力を高くすることができる。一方、分子内に炭素－珪素結合をもつ有機珪素化合物は、分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物に比べて分解性が悪いものであるが、上記のような高い投入電力によりプラズマ化が促進され、緻密で撥水性の高い膜の成膜が可能となる。

【0068】

なお、図7に示されるプラズマCVD装置はシート形状の基材フィルムに成膜する方式であるが、巻き取り式のプラズマCVD装置を使用してもよい。

【0069】

図8は、バリア層の成膜に使用できるプラズマCVD装置の他の例を示す構成図である。図8において、プラズマCVD装置は成膜ゾーンをもつチャンバー300と、このチャンバー300内で基材フィルム200を搬送するための送出口ローラー201、巻き取りローラー202、ガイドローラーからなる搬送系とを備えている。各成膜ゾーンには、下部電極203と、上部電極を兼ねたコーティングドラム（上部電極）204は電源に接続されている。また、チャンバーには排気弁を介して接続された油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ等の排気装置と、原料ガスを各成膜ゾーン内に導入するためのガス導入口がそれぞれ配設されている。上記のガス導入口は、原料ガス供給源に接続されているとともに、モノマー流量計、気化器を介して有機珪素化合物供給源に接続されており、さらに、モノマー流量計、気化器を介して有機珪素化合物供給源に接続されている。

【0070】

次に、このようなプラズマCVD装置を使用した上述のバリア層の形成方法について説明する。

【0071】

まず、被成膜面がコーティングドラム 204 の外側となるように基材フィルム 200 をプラズマ CVD 装置の搬送系に装着する。次いで、チャンバー内を各排気装置により所定の真空度まで減圧し、成膜ゾーンの各下部電極とコーティングドラム（上部電極）204 に所定の周波数を有する電力を電源により投入する。そして、原料ガス供給源から供給される原料ガス（例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、酸素ガス）および、有機珪素化合物供給源からモノマー流量計、気化器を介して供給される原料ガス（有機珪素化合物）を各成膜ゾーンとの間にある排気弁の開閉度を制御することにより、各成膜ゾーン内を所定の圧力に維持する。これにより、成膜ゾーンにおいて導入された原料ガスが下部電極 203 とコーティングドラム（上部電極）204 との間でプラズマ化される。そして、搬送されている基材フィルムにバリア層が成膜される。

【0072】

このようなバリア層の形成では、分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物を主原料としたガス、および分子内に炭素-珪素結合を持ち C を 4 個以上含有する有機珪素化合物を主原料としたガスを同時に使用して、同一の被成膜体（基材フィルム）に対して成膜するときの、成膜ゾーンにおける電極投入許容電力よりも高い電力を電源により下部電極とコーティングドラム（上部電極）間に投入する。この成膜ゾーンにおける高い投入電力により、成膜ゾーンにおける分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物のプラズマ化が促進され、緻密で撥水性の高い最表面層の成膜が可能となる。

【0073】

上記分子内に炭素-珪素結合を持ち C を 4 個以上含有する有機珪素化合物、および上記分子内に酸素-珪素をもつアルコキシドを含有する有機珪素化合物の具体例としては、上述した通りであるので、ここでの説明は省略する。さらに、原料ガスとして、酸素ガス、窒素ガス、およびアルゴンガス等を適宜使用することができる。

【0074】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例

示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0075】

【実施例】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【0076】

（実施例1）

基材フィルムとしてシート状の2軸延伸ポリエステルフィルム（PET（ユニチカ製EMBLET 10cm×10cm、厚み12um）を準備し、図7に示すような構成のプラズマCVD装置のチャンバー内の下部電極に、コロナ未処理面を上側（成膜面側）として装着した。次いで、チャンバー内を油回転ポンプ及びターボ分子ポンプからなる排気装置により、到達真空度 0 Paまで減圧した。

【0077】

また、原料ガスとして、酸素ガス（太陽東洋酸素（株）製（純度99.9999%以上））、ヘリウムガス（太陽東洋酸素（株）製（純度99.9999%以上）アルゴンガス（太陽東洋酸素（株）製（純度99.9999%以上））を準備した。さらに、有機珪素化合物原料として、テトラメトキシシラン(TMOS)（信越化学工業（株）製KBM-04）と、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)（東レ・ダウ・コーニング（株）製SH200 0.65cSt）を準備した。

【0078】

次に下部電極に90kHzの周波数を有する電力（投入電力500W）を印加した。そして、電極近傍に設けられたガス導入口からチャンバー内に、酸素ガス30sccm、ヘリウムガス10sccm、アルゴンガス30sccmで導入し、同時に、HMDSOおよびTMOSを表1に示す組成比で導入し、排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉度を制御することにより、チャンバー内圧力を33Paに保ち、基材フィルム上にバリア層を成膜した。

【0079】

このバリア層における撥水性領域および緻密性領域における組成比を下記の条

件で測定し、結果を下記の表 1 に示した。なお、sccmとは、standard cubic centimeter per minute の略であり、以下においても同様である。

【0080】

(実施例 2)

基材フィルムとしてロール状の 2 軸延伸ポリエステルフィルム (PET (ユニチカ製 EMBLET、厚み 12 μ m) を準備し、図 8 に示すような構成の連続した成膜ゾーンを有するプラズマ CVD 装置のチャンバー 300 内に、コロナ未処理面をコーティングドラム 204 の外側 (成膜面側) として装着した。次いで、チャンバー内および各成膜ゾーン内を油回転ポンプおよびターボ分子ポンプからなる排気装置により、到達真空度 0.5Pa まで減圧した。

【0081】

また、原料ガスとして、酸素ガス (太陽東洋酸素 (株) 製 (純度 99.9999% 以上))、ヘリウムガス (太陽東洋酸素 (株) 製 (純度 99.9999% 以上)) アルゴンガス (太陽東洋酸素 (株) 製 (純度 99.9999% 以上)) を準備した。さらに、有機珪素化合物原料として、テトラメトキシシラン (TMOS) (信越化学工業 (株) 製 KBM-04) と、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) (東レ・ダウ・コーニング (株) 製 SH2000.65cSt) を準備した。

【0082】

次に成膜ゾーンにおいて、下部電極 203 とコーティングドラム (上部電極) 204 に 50kHz の周波数を有する電力 (投入電力 3kW (投入許容電力の限界値)) を印加し、ガス導入口からゾーン内に酸素ガス 600sccm、ヘリウムガス 600sccm アルゴンガス 150sccm で導入し、同時に、HMDSO 1000sccm、TMOS をモノマー流量 500sccm で気化して導入し、排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉度を制御することにより、チャンバー内圧力を 4Pa に保ち、基材フィルムを 12m/min の速度で搬送しながら成膜ゾーンで基材フィルム上にバリア層を成膜し、バリアフィルムを得た。

【0083】

上記のように形成したバリア層の撥水性領域における組成は、実施例 1 と同様の条件で測定した結果、原子数比 Si:O:C が 100:108:105 であり、バリア層の緻密

性領域では原子数比Si:O:C=100:145:52であった。

【0084】

また、上記のように作製したバリアフィルムについて、実施例1と同様の条件で酸素透過率および水蒸気透過率を測定した。その結果、酸素透過率が $3\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 、水蒸気透過率が $3\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下の高いバリア性を示すものであった。

【0085】

(比較例)

実施例2と同様の成膜方法で、原料ガスを酸素ガス(太陽東洋酸素(株)製(純度99.9999%以上))、ヘリウムガス(太陽東洋酸素(株)製(純度99.9999%以上))アルゴンガス(太陽東洋酸素(株)製(純度99.9999%以上))を準備した。さらに、有機珪素化合物としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)(東レ・ダウ・コーニング(株)製SH200 0.65cSt)、およびテトラメトキシシラン(TMOS)(信越化学工業(株)製KBM-04)を準備し、これを表2に示す組成比で導入し、バリアフィルムを得た。

【0086】

(評価方法)

1. 酸化珪素膜の成分測定

ESCA(英国VG Scientific社製 ESCA LAB220I-XL)により測定した。X線源としては、Ag-3d-5/2ピーク強度が300Kcps~1McpsとなるモノクロAlX線源、および、直径約1mmのスリットを使用した。測定は、測定に供した試料面の法線上に検出器をセットした状態で行い、適正な帯電補正を行った。測定後の解析は、上述のESCA装置に付属されたソフトウェアEclipseバージョン2.1を使用し、Si:2p, C:1s, O:1s, N:1sのバインディングエネルギーに相当するピークを用いて行った。このとき、各ピークに対して、シャーリーのバックグラウンド除去を行い、ピーク面積に各元素の感度係数補正(C=1に対して、Si=0.817、N=1.800)を行い、原子数比を求めた。得られた原子数比について、Si原子数を100とし、他の成分であるOとNとCの原子数を算出して成分割合とした。

【0087】

2. バリア性の測定

このように作製したバリアフィルムについて、下記の条件で酸素透過率および水蒸気透過率を測定した。

【0088】

(1) 水蒸気透過率の測定

測定温度 37.8℃、湿度 100%Rh で、水蒸気透過率測定装置 (MOCON 社製、PERMATRAN-W 3/31：商品名) を用いて測定した。

【0089】

(2) 酸素透過率の測定

測定温度 23℃、湿度 90%Rh の条件下で、酸素ガス透過率測定装置 (MOCON 社製、OX-TRAN 2/20：商品名) を用いて測定した。

【0090】

(結果)

上記実施例 1 の評価結果を表 1 に、比較例の評価結果を表 2 に示す。また、図 9 に、実施例 1-2 における上記「酸化珪素膜の成分測定」の欄に記載された方法により得られた厚み方向の組成の変化を示すグラフを示す。また、図 10 に比較例 1 における同様のグラフを示す。

【0091】

【表 1】

	HMDSO:TMOS (モル比)	撥水性領域		緻密性領域		水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)
		Si:O:C (原子数比)	測定位置 (膜厚を 100 とした場合 の外表面か らの距離)	Si:O:C (原子数比)	測定位置 (膜厚を 100 とした場合 の膜厚中心 からの距離)		
実施例 1-1	1:0.45	100:107:102	6	100:148:60	5	2.5	2.5
実施例 1-2	1:0.51	100:108:110	8	100:148:95	3	1.8	2.2
実施例 1-3	1:0.53	100:107:103	5	100:148:60	2	2	2.1
実施例 1-4	1:0.45	100:108:107	7	100:140:70	4	1.8	2.2
実施例 1-5	1:0.52	100:108:105	8	100:135:50	6	2	2.2
実施例 1-6	1:0.48	100:108:105	5	100:135:51	7	2.2	2.6

【0092】

【表 2】

	HMDSO:TMOS (モル比)	Si:O:C (原子数比)	測定位置 (膜厚を 100 とした場合 の外表面か らの距離)	測定位置 (膜厚を 100 とした場合 の膜厚中心 からの距離)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)
比較例 1	1:0	100:107:102	6	—	2.2	3.2
比較例 2	0:1	100:150:60	—	6	3.2	2.6
比較例 3	1:0.05	100:107:102	6	—	5	5
比較例 4	0:2	100:150:60	—	6	5.2	5.2

【0093】

【発明の効果】

以上に詳述したように、本発明によればバリア層を構成する最表面層は水蒸気が吸着可能なサイトが少なく高い水蒸気バリア性を発現し、また、バリア性を構成する緻密性領域がその高い密度により優れたガスバリア性を発現するので、バ

リア層全体が極めて高いバリア性を備えるとともに、透明性が高く、柔軟性、や耐侯性にも優れ、かつ、種々の後加工適性に必要な耐熱性、耐薬品性を有するものである。

【0094】

また、炭素—珪素結合を有する有機珪素化合物と酸素—珪素結合を有するアルコキシド基を含有する有機珪素化合物を同時に導入することにより、成膜室の電圧を下がりより高パワーをかけることが可能となったため、高速成膜により同等の膜質のバリア層を得ることができた。

【0095】

また、基材フィルムとバリア層の間に樹脂層を介在させることにより、バリア層の形成時における基材フィルムの寸法変化が防止され、かつ、基材フィルムとバリア層との密着性も高くなり、バリア性が向上したバリアフィルムが可能となる。

【0096】

さらに、バリア層上に樹脂層を設けることにより、この樹脂層が保護膜として機能して耐熱性、耐薬品性、耐侯性をバリアフィルムに付与するとともに、バリア層に欠損部位があっても、それを埋めることにより高いバリア性を維持することが可能となる。

【0097】

そして、本発明の製造方法により、本発明のバリアフィルムを簡便に製造することができ、本発明のバリアフィルムは、極めて高いバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料、電子デバイス等のパッケージ材料等に好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】

本発明のバリアフィルムの構成の他の例を示す概略断面図である。

【図3】

本発明のバリアフィルムの構成の他の例を示す概略断面図である。

【図 4】

本発明の積層材の一例を示す概略断面図である。

【図 5】

本発明の積層材の他の例を示す概略断面図である。

【図 6】

本発明の積層材の他の例を示す概略断面図である。

【図 7】

本発明に用いられるプラズマ C V D 装置を示す概略図である。

【図 8】

本発明に用いられるプラズマ C V D 装置を示す概略図である。

【図 9】

実施例における S i、O、および C の厚み方向の組成比の変化を示すグラフである。

【図 1 0】

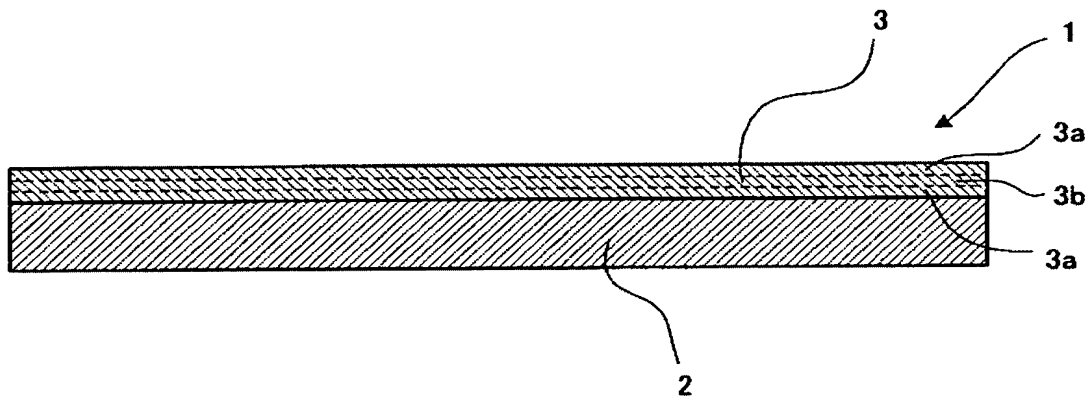
比較例における S i、O、および C の厚み方向の組成比の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

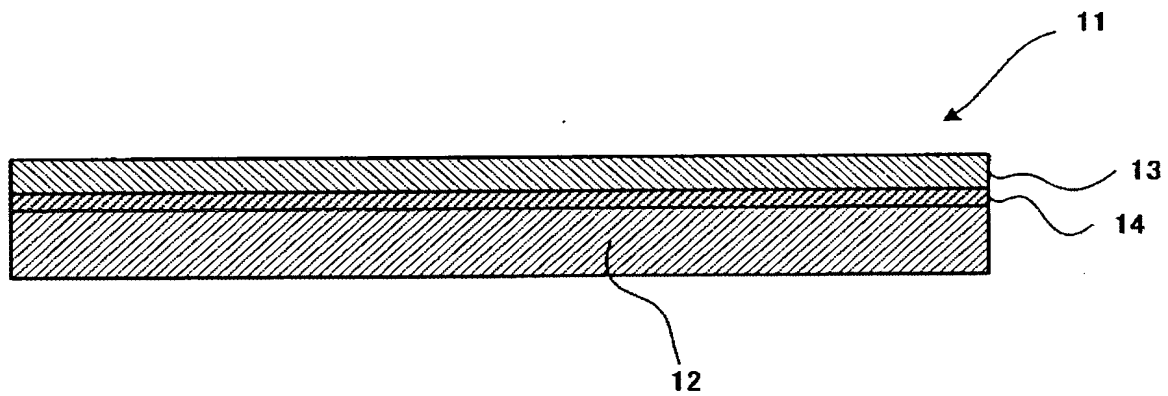
- 1、1 1、2 1 … バリアフィルム
- 2、1 2、2 2 … 基材フィルム
- 3、1 3、2 3 … バリア層
- 1 4、2 4 … 樹脂層
- 3 3、4 3、5 3、5 5 … ヒートシール性樹脂層

【書類名】 図面

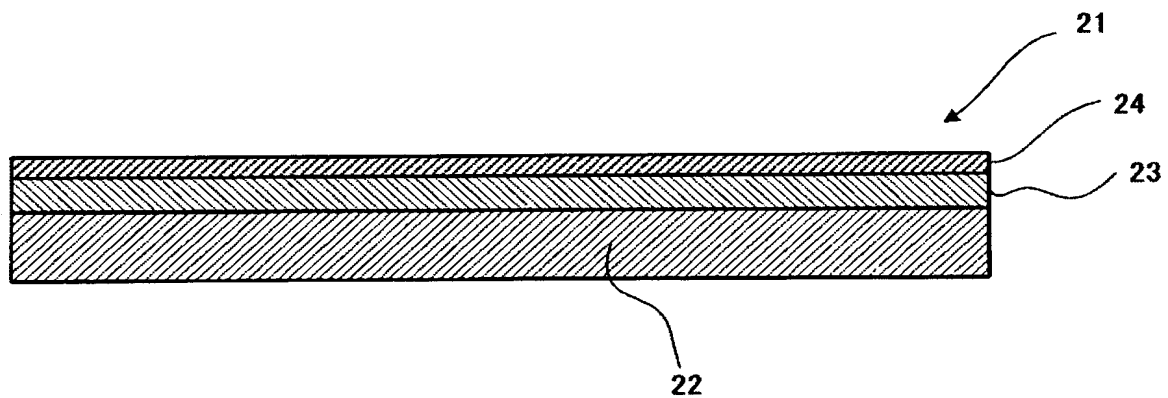
【図 1】



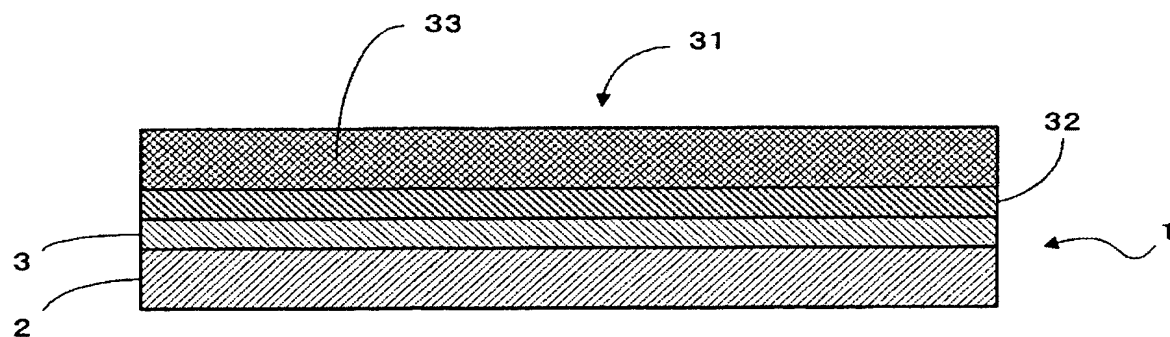
【図 2】



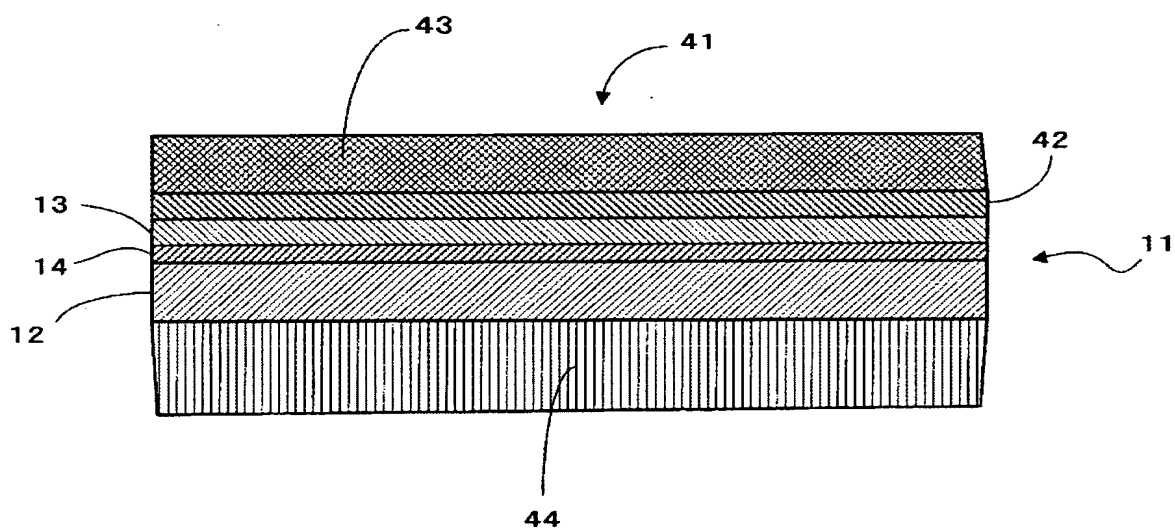
【図 3】



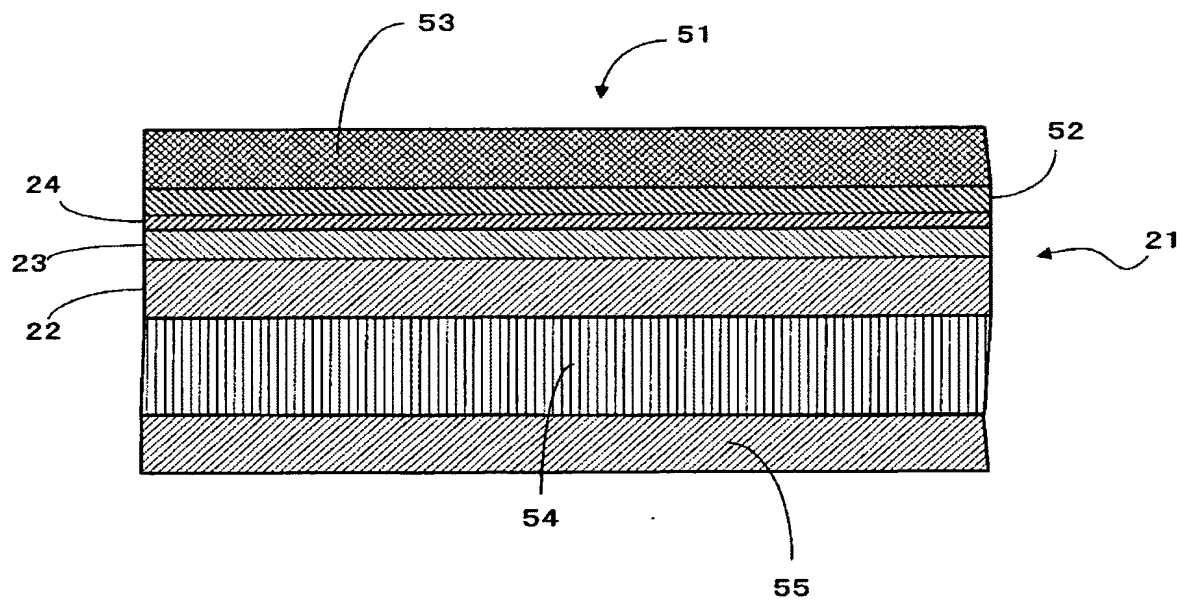
【図 4】



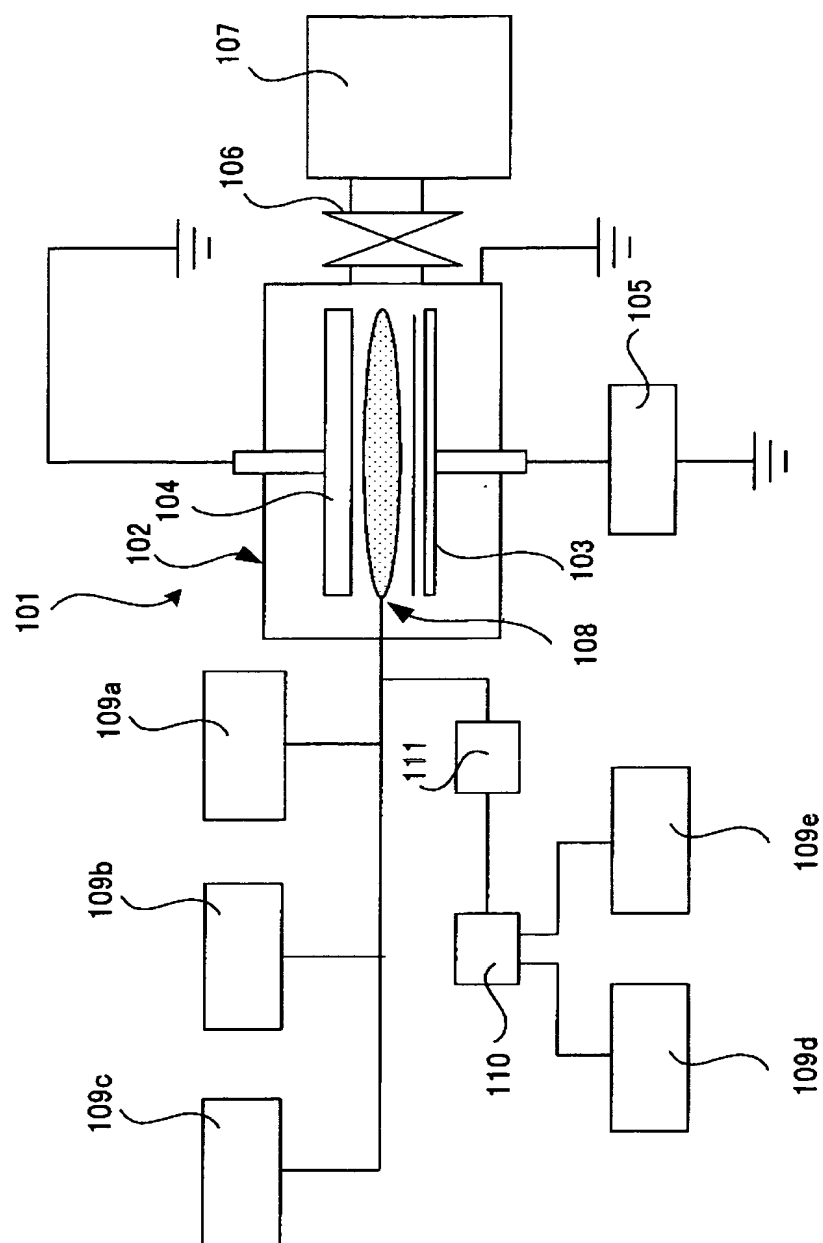
【図 5】



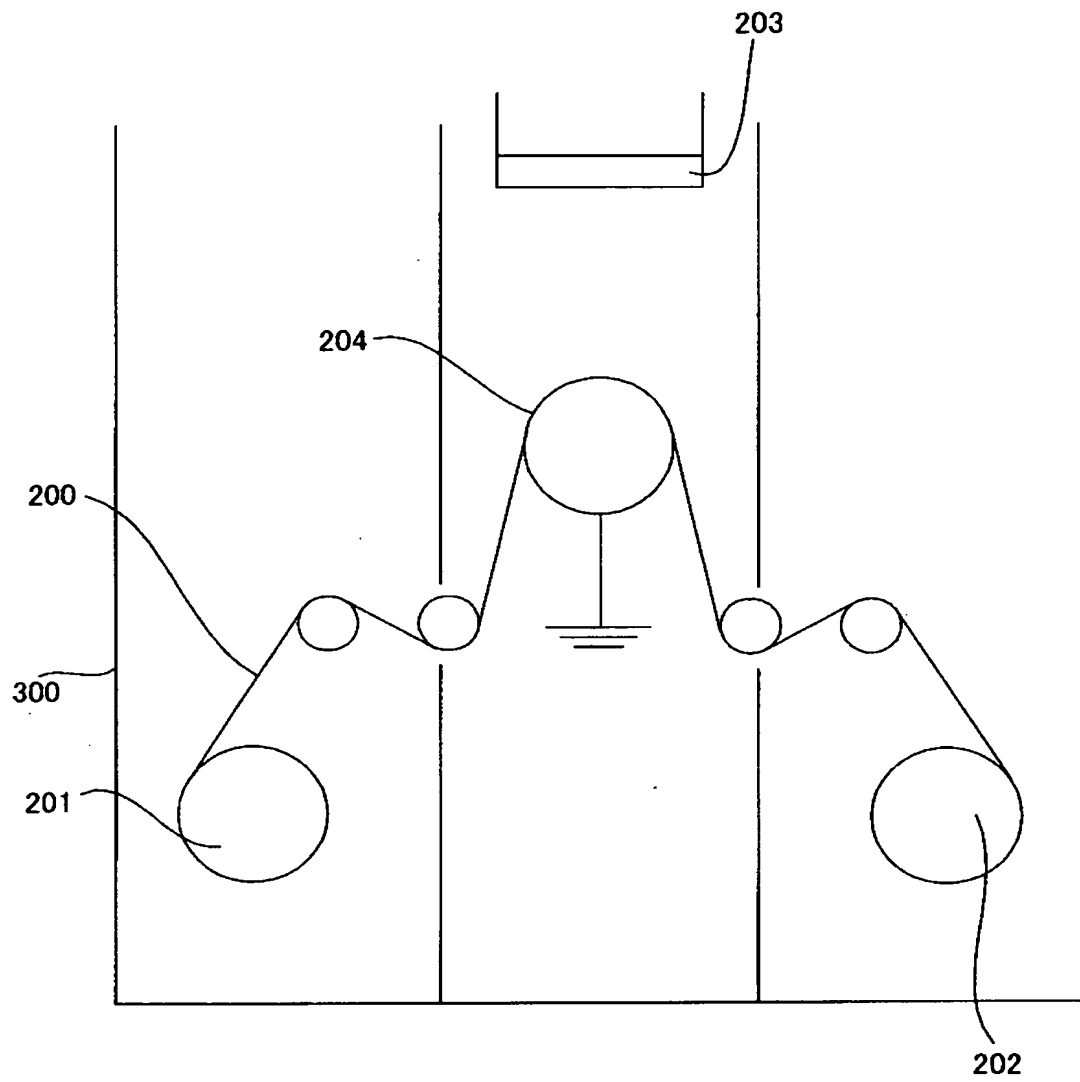
【図 6】



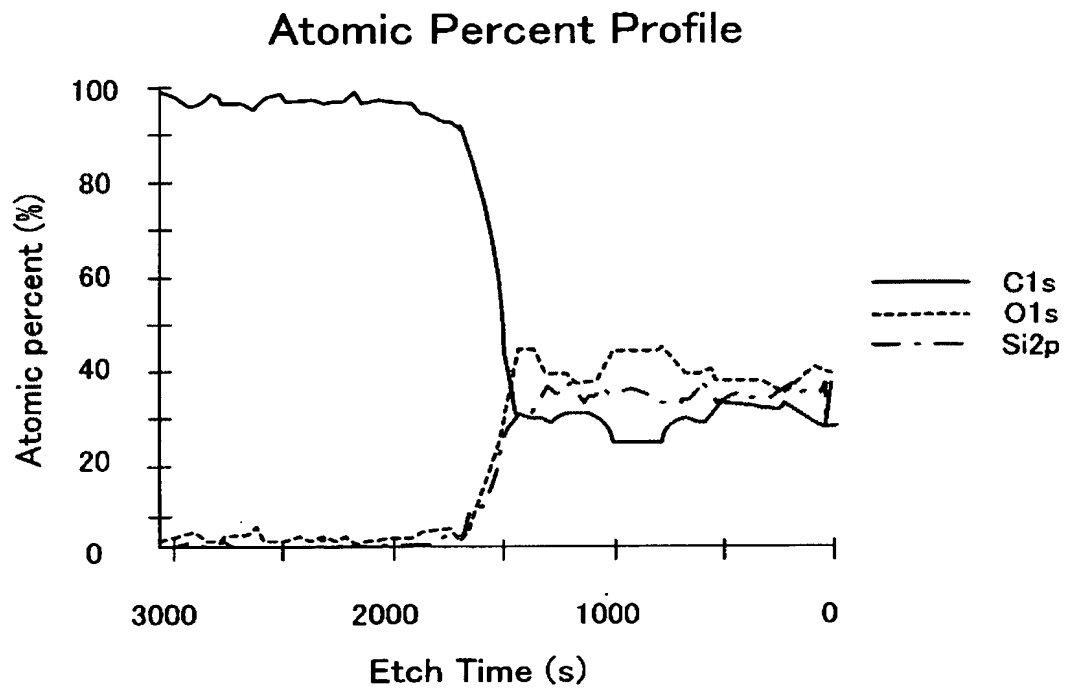
【図 7】



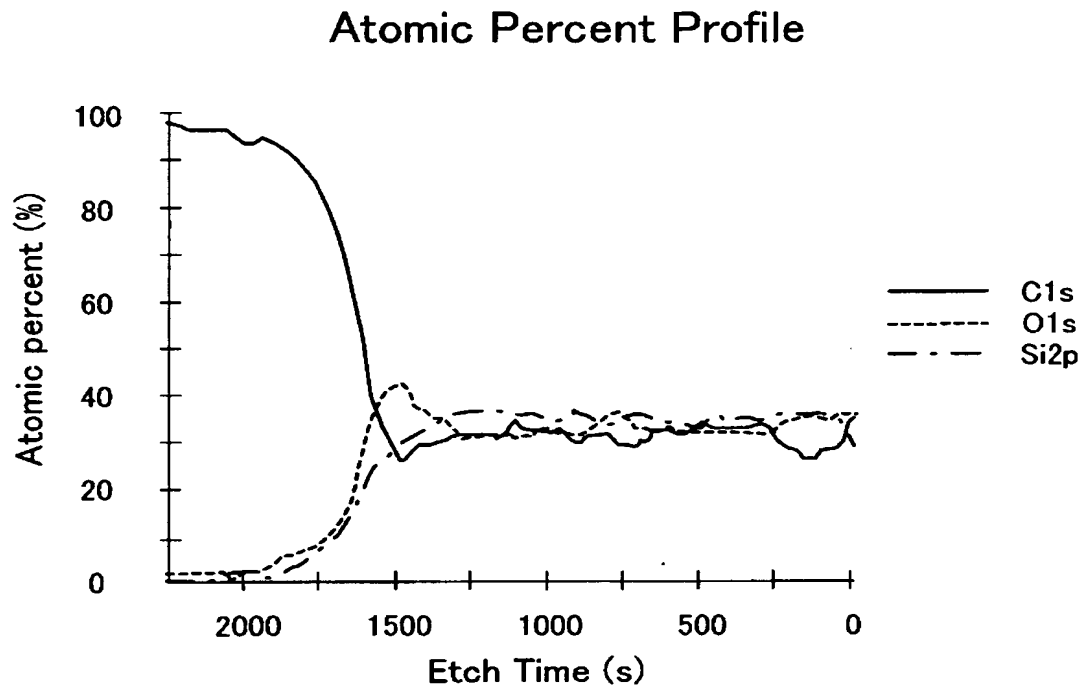
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、極めて高いバリア性を有するとともに、良好な透明性をもつバリアフィルムと、上記のバリアフィルムを用いた積層材および包装用容器を提供することを主目的とする。

【解決手段】 本発明は、基材フィルムと、上記基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、上記バリア層は化学気相蒸着（CVD法）により形成され、Siに対するOの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて減少し、Siに対するCの原子数比が厚さ方向の中心部から外側に向けて増加するように連続的に変化する酸化炭化珪素膜であることを特徴とするバリアフィルムを提供することにより上記目的を達成するものである。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 5 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
氏 名	大日本印刷株式会社